

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067894

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl. C08L 23/10  
A61L 29/00  
A61L 31/00  
C08L 53/02

(21)Application number : 09-148532

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.1997

(72)Inventor : ISHII MASAO

MAEDA MIZUHO

INAI KOJI

UDAGAWA NOBUYUKI

NAKAJIMA-TOSHIHIDE

(30)Priority

Priority number : 08151717

Priority date : 23.05.1996

Priority country : JP

(54) RESIN COMPOSITION AND MEDICAL SUPPLIES PRODUCED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. which gives a molded item excellent in softness, clarity, heat resistance, and blood compatibility by compounding a polypropylene resin with a specific hydrogenated block copolymer.

SOLUTION: This compsn. comprises 10-90wt.% polypropylene resin having a melt flow rate of 0.1-500 and 90-10wt.% hydrogenated block copolymer which contains at least one polymer block A formed from an arom. vinyl compd. and at least one polyisoprene block B having a content of 1,2- and 3,4-bonds of 10-75mol% and has a content of arom. vinyl compd. units of 10-40wt.% and a degree of hydrogenation of carbon-carbon double bonds of block B of 70% or higher or which contains at least one polymer block A and at least one polymer block C formed from a mixture of isoprene and butadiene in a vrt. ratio of (5/95)-(95/5) and having a content of 1,2- and 3,4-bonds of 20-85mol% and has a content of arom. vinyl compd. units of 10-40wt.% and a degree of hydrogenation of carbon-carbon double bonds of block C of 70% or higher.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67894

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) IntCl <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10			C 0 8 L 23/10	
A 6 1 L 29/00			A 6 1 L 29/00	C
31/00			31/00	C
C 0 8 L 53/02			C 0 8 L 53/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-148532

(22) 出願日 平成9年(1997) 5月22日

(31) 優先権主張番号 特願平8-151717

(32) 優先日 平8(1996) 5月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 石井 正雄

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内

(72) 発明者 前田 瑞穂

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内

(72) 発明者 稲井 公二

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
レ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物および該組成物からなる医療用具

(57) 【要約】

【解決手段】 (a) ポリプロピレン系樹脂と、(b) ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックとイソプレンおよび／またはブタジエンからなりビニル結合含有量が特定の範囲内にある重合体ブロックとを有する水添ブロック共重合体からなり、両者の割合が、ポリプロピレン系樹脂(a)／水添ブロック共重合体(b) = 10／90～90／10(重量比)である樹脂組成物。

【効果】 柔軟性、透明性に優れるとともに、十分な耐熱性を有する成形物を与え、医療分野、特にカテーテル、血液バッグ、血液回路等、体液と接触するようにして使用される医療用具の製造に好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレン系樹脂 (a) と、

(b-1) ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック A を1個以上、および1, 2-結合と3, 4-結合の含有量が10~75モル%であるポリイソブレンブロック B を1個以上有し、ビニル芳香族化合物の含有量が10~40重量%であり、かつポリイソブレンブロック B の炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されてなる水添ブロック共重合体、

(b-2) ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック A を1個以上、およびイソブレンとブタジエンを5/95~95/5の重量比で混合してなる混合物の重合体からなり、1, 2-結合と3, 4-結合の含有量が20~85モル%である重合体ブロック C を1個以上有し、ビニル芳香族化合物の含有量が10~40重量%であり、かつ重合体ブロック C の炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されてなる水添ブロック共重合体、および

(b-3) ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック A を1個以上、および1, 2-結合の含有量が45モル%以上であるポリブタジエンブロック D を1個以上有し、ビニル芳香族化合物の含有量が10~40重量%であり、かつポリブタジエンブロック D の炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されてなる水添ブロック共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の水添ブロック共重合体 (b) からなり、両者の割合がポリプロピレン系樹脂 (a) / 水添ブロック共重合体 (b) = 10/90~90/10 (重量比) である樹脂組成物。

【請求項2】 少なくとも体液と接触する部分が請求項1記載の樹脂組成物から形成されている医療用具。

【請求項3】 体液が血液である請求項2記載の医療用具。

【請求項4】 カテーテル、血液回路または血液バッグである請求項2または3記載の医療用具。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、柔軟性および透明性に優れ、特に医療用途に好適に用いられる樹脂組成物並びに該組成物からなる医療用具に関する。

【0002】

【従来の技術】 カテーテル、血液回路、血液バッグ等の医療用具は柔軟性および透明性に優れていることが要求されることから、この両方の性質を兼ね備えた素材である軟質塩化ビニルを用いて製造されることが多い。しかしながら、軟質塩化ビニルはDOP (ジオクチルフタレート) 等の低分子量の可塑剤が比較的多量に添加されており、可塑剤の溶出という問題が安全性の面から指摘されている。また、近年では医療用具のディスプレイ化が進められており、使用後に焼却されることが多くなっているが、軟質塩化ビニルを使用した医療用具は焼却の際に有毒ガスを発生し、環境汚染の原因になると

いう問題がある。

【0003】 また、軟質塩化ビニル製の医療用具は、一般にエチレンオキシドガス (EOG) を用いて滅菌が行われているが、残留EOGによる患者への悪影響が懸念されている。残留EOGの影響をなくするためには、他の滅菌法であるオートクレーブ滅菌 (高圧蒸気滅菌) に切り換えることが考えられるが、軟質塩化ビニルは耐熱性が悪く、この滅菌法に耐えることができない。

【0004】 このため、最近では医療用具の素材として軟質塩化ビニルを他の材料へ置換することが検討されており、柔軟性に優れ、医療用に適した成形物を与える樹脂組成物として、特開平4-159344号公報には、オレフィン系樹脂とスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物およびスチレン-イソブレンブロック共重合体の水素添加物からなる樹脂組成物が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記の特開平4-159344号公報に記載された樹脂組成物は柔軟性に優れた成形物を与え、しかも成形物を焼却しても有毒ガスの発生を伴わないという特徴を有している。しかしながら、かかる樹脂組成物から得られる成形物は、医療用具において要求されるもう一つの性質、すなわち透明性において十分満足できるものではなく、この点において改良の余地が認められる。しかして本発明は、柔軟性および透明性に優れた成形物を与え、しかも、焼却した際に有毒ガスを発生させることがなく、耐熱性も十分であって、オートクレーブ滅菌に耐える医療用具を与える樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、上記の課題は、ポリプロピレン系樹脂 (a) と、(b-1) ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック A を1個以上、および1, 2-結合と3, 4-結合の含有量が10~75モル%であるポリイソブレンブロック B を1個以上有し、ビニル芳香族化合物の含有量が10~40重量%であり、かつポリイソブレンブロック B の炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されてなる水添ブロック共重合体、(b-2) ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック A を1個以上、およびイソブレンとブタジエンを5/95~95/5の重量比で混合してなる混合物の重合体からなり、1, 2-結合と3, 4-結合の含有量が20~85モル%である重合体ブロック C を1個以上有し、ビニル芳香族化合物の含有量が10~40重量%であり、かつ重合体ブロック C の炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されてなる水添ブロック共重合体、および(b-3) ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック A を1個以上、および1, 2-結合の含有量が45モル%以上であるポリブタジエンブロック D を1個以上有し、ビニル芳香族化合物の含有量が10~4

0重量%であり、かつポリブタジエンブロックDの炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されてなる水添ブロック共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の水添ブロック共重合体(b)からなり、両者の割合がポリプロピレン系樹脂(a)/水添ブロック共重合体(b)=10/90~90/10(重量比)である樹脂組成物を提供することによって解決される。

[0007] 本発明の樹脂組成物を構成するポリプロピレン系樹脂(a)としては、公知のものを使用することができ、ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレンのいずれであってもよい。また、ポリプロピレン系樹脂(a)は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。ポリプロピレン系樹脂(a)の溶融粘度は、ASTMD-1238に従って230℃、荷重2160gにおいて測定したときのメルトフローレート(MFR)が0.1~500の範囲内にあることが好ましく、2~200の範囲内にあることがより好ましい。

[0008] 一方、本発明の樹脂組成物を構成する水添ブロック共重合体(b)は、(b-1)ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックAを1個以上、および1,2-結合と3,4-結合の含有量(以下、1,2-結合と3,4-結合の含有量をビニル結合含有量と略称することがある)が10~75モル%であるポリイソブレンブロックBを1個以上有し、ビニル芳香族化合物の含有量が10~40重量%であり、かつポリイソブレンブロックBの炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されてなる水添ブロック共重合体、(b-2)ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックAを少なくとも1個以上、およびイソブレンとブタジエンを5/95~95/5の重量比で混合してなる混合物の重合体からなり、ビニル結合含有量が20~85モル%である重合体ブロックCを1個以上有し、ビニル芳香族化合物の含有量が10~40重量%であり、かつ重合体ブロックCの炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されてなる水添ブロック共重合体、および(b-3)ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックAを少なくとも1個以上、および1,2-結合の含有量が45モル%以上であるポリブタジエンブロックDを1個以上有し、ビニル芳香族化合物の含有量が10~40重量%であり、かつポリブタジエンブロックDの炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されてなる水添ブロック共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である。

[0009] これらの水添ブロック共重合体(b-1)、(b-2)および(b-3)における重合体ブロックAは、ビニル芳香族化合物から構成されている。かかるビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-

ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等が挙げられるが、これらの中でもスチレンが好ましい。

[0010] 重合体ブロックAの数平均分子量は特に制限されないが、2,500~20,000の範囲内であることが好ましい。

[0011] また、水添ブロック共重合体(b)におけるビニル芳香族化合物重合体の含有量は、(b-1)、(b-2)および(b-3)のいずれの重合体においても10~40重量%の範囲内にあることが必要である。水添ブロック共重合体(b)におけるビニル芳香族化合物重合体の含有量が10重量%未満の場合には、水添ブロック共重合体(b)の機械的強度が不十分となる。また水添ブロック共重合体(b)におけるビニル芳香族化合物重合体の含有量が40重量%を越えると水添ブロック共重合体(b)の溶融粘度が著しく高くなり、ポリプロピレン系樹脂(a)と均一に混合することが困難となるので成形加工上での制約を受ける。

[0012] 水添ブロック共重合体(b-1)を構成するポリイソブレンブロックBは、ビニル結合含有量が10~75モル%の範囲にあり、かつ炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されていることが必要である。ポリイソブレンブロックBにおけるビニル結合含有量が10モル%未満の場合には、樹脂組成物から得られる成形物の透明性が十分ではなく、また、ポリイソブレンブロックBにおけるビニル結合含有量が75モル%を越える場合には、重合体ブロックBのガラス転移温度(Tg)が高くなり過ぎ、樹脂組成物から得られる成形物の柔軟性が損なわれる。

[0013] また、ポリイソブレンブロックBの炭素-炭素二重結合の水素添加率が70%未満の場合、水添ブロック共重合体(b-1)は、ポリプロピレン系樹脂(a)との相溶性が劣り、樹脂組成物から得られる成形物の透明性が損なわれる。

[0014] ポリイソブレンブロックBの数平均分子量は特に制限されないが、10,000~200,000の範囲内にあることが好ましい。

[0015] また、水添ブロック共重合体(b-2)における重合体ブロックCは、イソブレンとブタジエンを5/95~95/5の重量比で混合してなる混合物から構成されたものであって、ビニル結合含有量が20~85モル%の範囲にあり、しかも炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されていることが必要である。

[0016] 重合体ブロックCを構成するイソブレンとブタジエンの混合物において、イソブレンの含有量が95重量%を越えると、重合体ブロックCはビニル結合含有量が75モル%以上となった場合にそのガラス転移温度(Tg)が高くなり過ぎ、樹脂組成物から得られる成形物の柔軟性が損なわれる。一方、イソブレンとブタジエンの混合物においてイソブレンの含有量が5重量%未満の場合、重合体ブロックCのビニル結合含有量が3

系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン成分を分子構造内に含むポリアミド系熱可塑性エラストマー又はポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0015】ポリオレフィンより大きい溶解度パラメーターを有する高分子材料と、該材料とポリオレフィンを相溶化させる作用を有した相溶化材料とのブレンドから成る材料は、そのブレンド材料が押出成形でチューブ状に加工可能であることが好ましく、カテーテル用チューブの外側部を構成した場合、カテーテルに抗キンク性、形状保持性、特に形状復元性を付与するような物理特性を有していることが好ましい。ポリオレフィンより大きい溶解度パラメーターを有する高分子材料としては、通常、相溶化剤とブレンドされるとエラストマー性が増し、弾性回復性、低クリープ性が向上するため特に制限されないが、もともとエラストマー特性に優れ、また機械的特性に優れたポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0016】前記相溶化材料は、ポリオレフィンより大きい溶解度パラメーターを有する高分子材料とポリオレフィンを相溶化させる作用を有した相溶化材料であれば良く、特に限定はされないが、例としては酸変性されたスチレン系熱可塑性エラストマー（f-SEBS）、ポリエチレンとポリスチレンのグラフト共重合体、ポリプロピレンとポリスチレンのグラフト共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体とポリスチレンのグラフト共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体とポリスチレンのグラフト共重合体、ポリエチレンとポリメチルメタクリレートのグラフト共重合体、ポリプロピレンとポリメチルメタクリレートのグラフト共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体とポリメチルメタクリレートのグラフト共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体とポリメチルメタクリレートのグラフト共重合体、ポリエチレンとアクリルニトリル-スチレン共重合体のグラフト共重合体、ポリプロピレンとアクリルニトリル-スチレン共重合体のグラフト共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体とアクリルニトリル-スチレン共重合体のグラフト共重合体、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体とポリスチレンのグラフト共重合体、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体とポリメチルメタクリレートのグラフト共重合体、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体とアクリルニトリル-スチレン共重合体のグラフト共重合体、等が挙げられる。

【0017】以下に本発明の好ましい実施形態を示す。本実施形態は本発明のカテーテル用チューブを体内通路拡張用の拡張カテーテルのガイドワイヤー通過用チュー

ブに適用した例である。図1は本実施形態の拡張カテーテルの概略図、図2は図1のA-A線断面図、図3は図1のB-B線断面図をそれぞれ示し、図4及び図5はガイドワイヤー通過用チューブの拡大断面図を示している。本発明は図面を参照することによって更に理解される。

【0018】図1は拡張体が膨張した状態の本実施例の拡張カテーテルを示す。図1において拡張カテーテルは、外側チューブ状部材近位側（外管）1、外側チューブ状部材遠位側（外管）2とその内側に配置された内側チューブ状部材（内管）3を有しており、外管2は拡張体近位部4で拡張体5と接続している。ここで、近位側の外管1は、遠位側の外管2よりも内径、外径とも大きく設定しているが、特にこの構造に限定されるものではない。また、前記内管3は、拡張体5の内部を貫通し拡張体遠位部6で拡張体5と接続している。そして、前記内管3の円周上であって拡張体5の中央部に対応する位置にはX線不透マーカー7が付いている。このX線不透マーカー7は、X線不透物質、例えば金、白金、タングステン及びそれらの合金によって構成される。

【0019】また、前記内管3は、カテーテル近位部に配置されたマニホールド8のワイヤーポート9とつながっており、実際の使用に際してはワイヤーポート9からガイドワイヤーを挿入してカテーテル中を貫通し、カテーテル先端より先行させてカテーテルを治療目的病変部まで導くのである。内外管間の空間はカテーテル近位部ではマニホールドの拡張ポート10とつながっており、該拡張ポート10から導入された拡張体5を膨張させる液体（生理食塩水、造影液）が内外管の空間、連通性を有する構造物を通して拡張体5内に圧力を伝達する。上記のPTCAの実施におけるガイドワイヤー及び拡張カテーテルの使用方法是当業者にはよく知られている。使用の際、カテーテルはガイドワイヤーの先導のもとに血管中を目的病変部まで挿入される。

【0020】本発明における特徴的なカテーテル用チューブの構造は、図4、図5に示されるようにガイドワイヤーを通過させるためのチューブ状部材、実施例中では内管3の構造が、その外側部11が少なくとも一つのポリオレフィンと相溶性の良い成分を含むブロックコポリマー材料又はグラフトコポリマー材料、又は、溶解度パラメーター（SP値）が7.7~9.4（cal/cm<sup>3</sup>）であるような熱可塑性高分子材料、又は、ポリオレフィンより大きい溶解度パラメーターを有する高分子材料と、該材料とポリオレフィンを相溶化させる作用を有した相溶化材料とのブレンドから成る材料により構成されており、その内側部12がポリオレフィン材料により構成されている。外側部11と内側部12の各材料間の界面は、図4に示されるように界面が認識できないものもあれば、図5に示されるように目視上比較的界面がはっきり認識できる場合があった。これらは各材料間

【0028】重合の際には、重合開始剤に対し不活性な有機溶媒が溶媒として用いられる。かかる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン等の炭素数が6～12の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン等の芳香族炭化水素を使用することが好ましい。

【0029】重合は上記（イ）～（ハ）のいずれの重合法による場合でも、通常0～80℃の温度範囲で行われる。反応時間は、通常0.5～50時間である。

【0030】次に、上記の方法によって得られたブロック共重合体は、例えば、反応に不活性な溶媒に溶解した状態で公知の水添触媒を用いて分子状態の水素を反応させる方法などの公知の方法によって水添ブロック共重合体（b）とされる。ここで使用される水添触媒としては、ラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属をカーボン、アルミナ、珪酸土等の担体に担持させた不均一触媒；ニッケル、コバルトなどの第VIII族の金属からなる有機金属化合物とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルキルアルミニウム化合物または有機リチウム化合物等の組み合わせからなるチーグラ系触媒；チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス（シクロペンタジエニル）化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムなどの有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などが用いられる。水素添加は、通常、水素圧が常圧～200kg/cm<sup>2</sup>、反応温度が常温～250℃の範囲内で行われる。反応時間は通常0.1～100時間である。水素添加によって得られた水添ブロック共重合体（b）は、（i）反応混合液をメタノール等により凝固させた後、加熱あるいは減圧乾燥させるか、（ii）反応液を沸騰水中に注ぎ、溶媒を共沸させて除去するいわゆるスチームストIPPINGを施した後、加熱あるいは減圧乾燥することにより取得される。

【0031】本発明の樹脂組成物におけるポリプロピレン系樹脂（a）と水添ブロック共重合体（b）の配合割合は、ポリプロピレン系樹脂（a）/水添ブロック共重合体（b）＝10/90～90/10（重量比）の範囲内である。ポリプロピレン系樹脂（a）の割合が上記の範囲より少ない場合には、樹脂組成物から得られる成形物の機械的強度が不十分となる上、血液適合性も低下する。一方、ポリプロピレン系樹脂（a）の割合が上記の範囲を越えると樹脂組成物から得られる成形物の柔軟性および透明性がともに低下する。ポリプロピレン系樹脂（a）と水添ブロック共重合体（b）の配合割合は20/80～80/20（重量比）であることが好ましく、50/50～80/20（重量比）であることがより好ましい。

【0032】本発明の樹脂組成物は、その性能を損なわない範囲内で酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、若

色剤、結晶核剤等の各種添加剤を添加することができる。これらの添加剤の使用量は、通常、ポリプロピレン系樹脂（a）と水添ブロック共重合体（b）を合計したものの100重量部に対して0.01～5重量部の範囲である。また、本発明の樹脂組成物は、水添クマロン・インデン樹脂、水添ロジン系樹脂、水添テルペン樹脂、脂環族系水添石油樹脂などの水添系樹脂やオレフィンおよびジオレフィン重合体からなる脂肪族系樹脂などの粘着付与樹脂も添加することができる。これらの粘着付与樹脂の使用量は、ポリプロピレン系樹脂（a）と水添ブロック共重合体（b）を合計したものの100重量部に対して200重量部以下となる範囲である。

【0033】また、本発明の樹脂組成物は、発明の趣旨を損なわない範囲内であれば、例えば、水添ポリイソブレン、水添ポリブタジエン、水添スチレンーブタジエンランダム共重合体、水添スチレンーイソブレンランダム共重合体、ブチルゴム、ポリイソブチレン、ポリブテン、エチレンープロピレン系ゴム、ポリエチレン、エチレンーα-オレフィン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体またはこれらのアイオノマー、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、アタクチックポリプロピレン等の他のポリマーを配合することができる。また、本発明の樹脂組成物は、所望により、過酸化剤等を用いた通常の架橋方法により架橋して使用することも可能である。

【0034】本発明の樹脂組成物は、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサー、ロールなどの混練機を用いて調製することができる。

【0035】このようにして得られた樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形、カレンダー成形などの任意の成形法によって、フィルム、シート、繊維状成形物、チューブ状成形物などに成形することができる。

【0036】本発明の樹脂組成物は、柔軟性に優れるとともに透明性に優れた成形物を与える。中でも透明性は、厚さ1mmのシートとしたとき、そのヘイズ（Haze）値が20以下であり、非常に優れている。また、本発明の樹脂組成物は、耐熱性が十分な成形物を与える。このため、本発明の樹脂組成物を用いて製造された医療用具はオートクレーブ滅菌に耐え、残留EOGに伴う問題がない。なお、本発明の樹脂組成物を用いて製造された医療用具はγ線滅菌等の滅菌法を適用することもできる。さらに本発明の樹脂組成物は、生体適合性が良好な成形物を与える。例えば、本発明の樹脂組成物からなるカテーテルを静脈内に1週間留置した場合、血小板やフィブリン等の血液成分の該カテーテルへの付着量は軟質塩化ビニルやポリウレタンからなる従来のカテーテルに比べて少なく、血栓の発生の可能性はほとんどない。

【0037】本発明の樹脂組成は、上記の特性を生かして、例えば、体内留置型カテーテルやバルーンカテーテル等のカテーテル、人工血管、血液回路、シリンジ、人工透析器、血液成分分離器、人工肺、創傷被覆材等の医療用具；生理用品、紙おむつ等の衛生材料；手術用衣、病院用ディスプレイシート等の医療用品などに使用される。これらの中でも、本発明の樹脂組成物は、優れた生体適合性を生かして、カテーテル、血液バッグ、人工血管、血液回路、シリンジ、血液透析器、血液成分分離器、人工肺など、体液、中でも血液と接触するようにして使用される医療用具に好適に使用される。なお、これらの医療用具は、すべての部分が本発明の樹脂組成物から形成されている必要はなく、少なくとも体液と接触する部分が本発明の樹脂組成物から形成されていればよい。例えば、上記のカテーテルや血液バッグなどでは、体液と接触する部分を本発明の樹脂組成物で形成し、体液と接触しない部分を軟質塩化ビニル、ポリウレタンなどの医療用に用いられる他の樹脂で形成してもよい。また、本発明の樹脂組成物は上記の医療用途の他に、包装分野など優れた柔軟性および透明性が要求される分野においても使用することができる。

#### 【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例における重合体のスチレン含有量、数平均分子量、ビニル結合含有量および水素添加率、並びに樹脂組成物から得られる成形物の機械的強度、柔軟性、透明性および耐熱性はそれぞれ以下の方法により測定した。

【0039】（スチレン含有量）重合に使用した各モノマー成分の重量から算出した。

（数平均分子量）GPC測定によりポリスチレン換算の数平均分子量（ $M_n$ ）を求めた。

（ビニル結合含有量）水添前のブロック共重合体を重水素化クロロホルム（ $CDCl_3$ ）に溶解して $^1H-NMR$ スペクトルを測定し、1、2-結合または3、4-結合に対応するピークの大きさからビニル結合含有量を算出した。

（水素添加率）水素添加前後におけるブロック共重合体のヨウ素価を測定し、その測定値より算出した。

（成形物の機械的強度）厚さ1mmのシートを作製し、このシートからJIS-3号に規定されたダンベル状の試験片を打ち抜き、JIS-K6301に準拠して引張試験を行い、破断強度（ $kg/cm^2$ ）を求め、機械的強度の指標とした。

（成形物の柔軟性）厚さ1mmのシートを作製し、ASTM D-2240に従って、硬度の測定を行い、柔軟性の指標とした。

（成形物の透明性）厚さ1mmのシートを作製し、JIS-K7105に規定された方法に準拠してHazeメー

ターによりHaze値を測定し、透明性の指標とした。

（成形物の耐熱性）厚さ1mmのシートを作製し、得られたシートを100℃で、空气中に5時間放置して着色の有無を目視にて観察し、耐熱性の指標とした。

【0040】参考例1～6（水添ブロック共重合体の製造）

乾燥した窒素で置換された耐圧容器中、溶媒としてシクロヘキサンを用い、かつ重合開始剤として $\sigma$ -ブチルリチウムを用いて60℃でスチレンを重合した後、ルイス塩基としてTMEDAを加え、次いでイソブレンおよびスチレンを順次重合させてスチレン-イソブレン-スチレン型のブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を、シクロヘキサン中、Pd/Cを触媒として、 $20kg/cm^2$ の水素雰囲気下で水素添加を行い、水添ブロック共重合体を得た（以下、参考例1～6で得られた水添ブロック共重合体をそれぞれ水添ブロック共重合体1～6と略称する）。得られた水添ブロック共重合体1～6のスチレン含有量、数平均分子量、ビニル結合含有量および水素添加率を表1に示す。

【0041】参考例7～12（水添ブロック共重合体の製造）

参考例1～6と同様にして、シクロヘキサン溶液中、 $\sigma$ -ブチルリチウムおよびTMEDAを用いて、スチレン、イソブレンとブタジエンの混合物（イソブレン/ブタジエン=60/40（重量比））およびスチレンを順次重合させ、スチレン-（イソブレン/ブタジエン）-スチレン型のブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を、参考例1～6と同様にして水素添加することにより、水添ブロック共重合体を得た（以下、参考例7～12で得られた水添ブロック共重合体をそれぞれ水添ブロック共重合体7～12と略称する）。得られた水添ブロック共重合体7～12のスチレン含有量、数平均分子量、ビニル結合含有量および水素添加率を表1に示す。

【0042】参考例13～17（水添ブロック共重合体の製造）

参考例1～6と同様にして、シクロヘキサン溶液中、 $\sigma$ -ブチルリチウムおよびTMEDAを用いて、スチレン、ブタジエンおよびスチレンを順次重合させ、スチレン-ブタジエン-スチレン型のブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を、参考例1～6と同様にして水素添加することにより、水添ブロック共重合体を得た（以下、参考例13～17で得られた水添ブロック共重合体をそれぞれ水添ブロック共重合体13～17と略称する）。得られた水添ブロック共重合体13～17のスチレン含有量、数平均分子量、ビニル結合含有量および水素添加率を表1に示す。

【0043】

【表1】



表 1

	水添前の 分子構造 (注)	スチレン 含有量 (重量%)	数平均 分子量 ( $\times 10^3$ )	ビニル 結合含有量 (モル%)	水素 添加率 (%)
参考例 1	A-B-A	20	10.3	55	8.0
参考例 2	A-B-A	20	10.6	8	8.1
参考例 3	A-B-A	20	10.5	82	8.3
参考例 4	A-B-A	20	10.2	57	6.5
参考例 5	A-B-A	8	10.8	58	8.0
参考例 6	A-B-A	45	9.8	56	8.1
参考例 7	A-C-A	20	10.8	60	8.2
参考例 8	A-C-A	20	10.2	16	8.0
参考例 9	A-C-A	20	10.6	88	8.6
参考例 10	A-C-A	20	9.6	57	6.4
参考例 11	A-C-A	8	10.5	61	8.3
参考例 12	A-C-A	45	9.6	62	8.3
参考例 13	A-D-A	20	10.5	72	8.3
参考例 14	A-D-A	20	9.8	38	8.5
参考例 15	A-D-A	20	10.2	74	6.5
参考例 16	A-D-A	8	9.7	72	8.4
参考例 17	A-D-A	45	10.3	75	8.5

(注) A: ポリスチレンブロック  
 B: ポリイソブレンブロック  
 C: ポリ(イソブレン/ブタジエン)ブロック  
 D: ポリブタジエンブロック

#### 【0044】実施例1～3および比較例1～14

ポリプロピレン系樹脂として市販のポリプロピレン【M A-3(商品名)、三菱化学(株)社製】を使用し、参考例1～17で得られた水添ブロック共重合体1～17と、ポリプロピレン系樹脂/水添ブロック共重合体=70/30(重量比)の割合で配合し、ニーダーにより210℃で混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を210℃で厚さ1mmのシートにプレス成形し、機械的強度、柔軟性、透明性および耐熱性の測定を行なった。結果を表2に示す。また、実施例1～3で得られた樹脂組成物については、以下のようにして血液適合性を評価した。その結果、試験片の表面に付着した血小板数は、それぞれ45個/mm<sup>2</sup>(実施例1で得られた樹脂組成物)、53個/mm<sup>2</sup>(実施例2で得られた樹脂組成物)および60個/mm<sup>2</sup>(実施例3で得られた樹脂組成物)であった。

#### 【0045】血液適合性の評価

樹脂組成物を210℃で厚さ1mmのシートにプレス成

形し、得られたシートを1cm×1cmの大きさに切断して試験片を作製する。この試験片を、採血後のヒト血液にヘパリンのナトリウム塩を5IU/mlの濃度になるように添加して調製したヘパリン添加全血に37℃で30分間浸漬した。試験片をヘパリン添加全血から取り出し、生理食塩水で洗浄した後、グルタルアルデヒドおよび酸化オスミウムを用いて表面を処理することによって固定化し、得られた試料を電子顕微鏡を用いて観察することにより、試験片の表面に付着した血小板数を求め、血液適合性の指標とする。試験片の表面に付着した血小板数が少ない程、血液適合性は良好である。

#### 【0046】比較例15

上記のポリプロピレン系樹脂を単独で使用して、上記と同様にして厚さ1mmのシートを作製し、各種の物性を測定した。結果を表2に併せて示す。

#### 40 【0047】

#### 【表2】

表 2

	水添ブロック共重合体 No.	破断強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	透明性 (Haze値)	柔軟性 (硬度)	耐熱性 (着色の有無)
実施例 1	1	380	18	42	無
比較例 1	2	360	65	44	無
比較例 2	3	375	25	65	無
比較例 3	4	350	47	42	有
比較例 4	5	245	24	40	無
比較例 5	6	320	67	67	無
実施例 2	7	375	21	41	無
比較例 6	8	355	63	42	無
比較例 7	9	360	30	66	無
比較例 8	10	360	43	42	有
比較例 9	11	220	25	40	無
比較例 10	12	300	65	68	有
実施例 3	13	375	23	42	無
比較例 11	14	330	66	45	無
比較例 12	15	340	62	42	有
比較例 13	16	230	28	40	無
比較例 14	17	295	62	64	無
比較例 15	—	455	86	73	無

## 【0048】実施例 4 および 5

ポリプロピレン系樹脂として市販のポリプロピレン〔M A-3 (商品名)、三菱化学 (株) 社製〕を使用し、参考例 1 で得られた水添ブロック共重合体 1 と、ポリプロピレン系樹脂/水添ブロック共重合体 = 80/20 (重量比) [実施例 4] またはポリプロピレン系樹脂/水添ブロック共重合体 = 60/40 (重量比) [実施例 5] の割合で配合し、ニーダーにより 210℃ で混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の各々を実施例 1 と同様にして厚さ 1 mm のシートに成形し、各種の物性を評価した。実施例 4 で得られた樹脂組成物については、破断強度、柔軟性および透明性はそれぞれ、 $400 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、52 (ASTM D-2240 に従う硬度) および 20 (Haze 値) であり、シートの着色は認められず、さらに、試験片の表面に付着した血小板数は  $26 \text{ 個}/\text{mm}^2$  であった。一方、実施例 5 で得られた樹脂組成物については、破断強度、柔軟性および透明性はそれぞれ、 $360 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、36 (ASTM D-2240 に従う硬度) および 12 (Haze 値) であり、シートの着色は認められず、さらに試験片の表面に付着した血小板数は  $55 \text{ 個}/\text{mm}^2$  であった。

## 【0049】比較例 16

厚さ 1 mm の軟質塩化ビニルシートを  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  の大きさに切断して作製した試験片を使用し、上記と同様にして血液適合性を評価したところ、試験片の表面に付着した血小板数は  $80 \text{ 個}/\text{mm}^2$  であった。

## 【0050】実施例 6 ~ 10

実施例 1 ~ 5 で得られた樹脂組成物をチューブ状に押出

成形することによりカテーテル (長さ: 30 cm、外径: 0.8 mm、内径: 0.6 mm) を作製した。得られたカテーテルにオートクレーブ滅菌 (121℃、20 分間) を施したところ、いずれのものについても滅菌処理前後で形状の変化、強度 (長さ方向に引張ったときの破断強度) の低下は認められなかった。上記で得られたカテーテルのそれぞれをウサギ頸静脈中に挿入して 7 日間留置した。なお、この際、カテーテルの内部には生理食塩水を満たし、静脈より体外に出ている方の端部は封止した。カテーテルをウサギ頸静脈から取り出し、生理食塩水で洗浄した後、グルタルアルデヒドおよび酸化オスミウムで表面を処理することによって固定化し、肉眼および電子顕微鏡でカテーテルの外表面を観察した。その結果、カテーテル外表面の 5% (実施例 6: 実施例 1 の樹脂組成物から得られたカテーテル)、8% (実施例 7: 実施例 2 の樹脂組成物から得られたカテーテル)、7% (実施例 8: 実施例 3 の樹脂組成物から得られたカテーテル)、4% (実施例 9: 実施例 4 の樹脂組成物から得られたカテーテル) および 7% (実施例 10: 実施例 5 の樹脂組成物から得られたカテーテル) にフィブリンや血小板の付着が観察された。

## 【0051】比較例 17

軟質塩化ビニル製カテーテル (市販品、日本シャーウッド社製、長さ: 30 cm、外径: 0.8 mm) を実施例 6 と同様にしてウサギ頸静脈中に挿入して 7 日間留置した。カテーテルをウサギ頸静脈から取り出し、生理食塩水で洗浄した後、グルタルアルデヒドおよび酸化オスミウムで表面を処理することによって固定化し、肉眼およ

び電子顕微鏡でカテーテルの外表面を観察した。その結果、カテーテルの外表面の約30%にフィブリンや血小板の付着が観察された。

〔0052〕比較例18

ポリウレタン製カテーテル（市販品、テルモ社製、長さ：30cm、外径：0.8mm）を実施例6と同様にしてウサギ頸静脈中に挿入して7日間留置した。カテーテルをウサギ頸静脈から取り出し、生理食塩水で洗浄した後、グルタルアルデヒドおよび酸化オスミウムで固定化し、肉眼および電子顕微鏡でカテーテルの外表面を観察した。その結果、カテーテルの外表面の約40%にフィブリンや血小板の付着が観察された。

〔0053〕実施例11および12

実施例4または5で得られた樹脂組成物をインフレーション法によって押出成形することにより、バッグ（寸法：15cm×10cm、厚さ：0.5mm）を作製した。得られたバッグの中に血小板の濃度が5単位の濃度になるように調製した血小板濃厚液を入れ、室温にて72時間振盪した。血小板濃厚液をバッグから取出し、その血小板凝集能を測定したところ、いずれの樹脂組成物から製造したバッグ中に入れて振盪した場合も、コラーゲン添加時の血小板凝集能は50%であり、血小板の凝

集能が良好に保持されていた。このことから、実施例4または5で得られた樹脂組成物からなるバッグは血液適合性が良好であることが分かる。

〔0054〕上記の実施例1～12および比較例1～18から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、柔軟性および透明性に優れ、機械的強度および耐熱性も十分な成形物を与える。そして本発明の樹脂組成物から得られるカテーテル、血液バッグ等の医療用具はオートクレーブ滅菌処理を施すことが可能であり、しかも生体適合性、中でも血液適合性が良好である。

〔0055〕

〔発明の効果〕本発明によれば、柔軟性および透明性に優れるとともに、十分な耐熱性を有する成形物を与える樹脂組成物が提供される。本発明の樹脂組成物は、優れた柔軟性および透明性が要求される分野において有用であり、中でも医療分野において好適に使用される。また、本発明の樹脂組成物は生体適合性、中でも血液適合性が良好な成形物を与えるので、特にカテーテル、血液バッグ、人工血管、血液回路、シリンジ、血液透析器、血液成分分離器、人工肺等、体液と接触するようにして使用される医療用具の製造に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 宇多川 宣行

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 中島 俊秀

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内